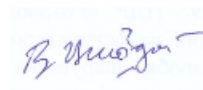


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Цигода Владислав Владиславович



УДК 621.362:621.762.5

**ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ЕЛЕМЕНТИ НА ОСНОВІ
БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ БЕЗКИСНЕВИХ СПОЛУК**

05.27.01 - Твердотільна електроніка

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття вченого ступеня

кандидата технічних наук

КИЇВ – 2020

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі мікроелектроніки Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського» та у відділі 48 «Фізико-хімії і технології наноструктурної кераміки та нанокompозитів» Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

Науковий керівник – доктор технічних наук, професор,
лауреат Державної премії України,
Петровський Віталій Ярославович,
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України, провідний
науковий співробітник, завідувач лабораторією
відділу №48 «Фізико-хімії і технології
наноструктурної кераміки та нанокompозитів».

Офіційні опоненти – доктор технічних наук, професор
Дурягіна Зоя Антонівна,
Національний університет «Львівська політехніка»,
завідувач кафедри «Прикладне матеріалознавство та
обробка матеріалів»

кандидат технічних наук, старший науковий
співробітник
Кудрик Ярослав Ярославович,
Інститут фізики напівпровідників імені В.Є.
Лашкарьова НАН України, старший науковий
співробітник відділу №7 «Електричних і
гальваномагнітних властивостей напівпровідників»

Захист відбудеться « ____ » _____ 2020 р. о ____ на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.08 в Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, Київ-56, проспект Перемоги, 37, корп. 12, ауд. 412.

З дисертацією можна ознайомитись у Науково-технічній бібліотеці ім. Г.І. Денисенка Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, Київ-56, просп. Перемоги, 37.

Автореферат розісланий “ ____ ” _____ 2020 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради



В. Г. Артюхов

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Функціональна кераміка на основі нітриду кремнію є ключовим високотемпературним діелектриком у мікроелектроніці. На базі нітриду кремнію створено низку дисперсних резистивних матеріалів для їх застосування, як нагрівальних елементів. Спостерігались спроби дослідження дрібнодисперсних систем типу «метал-діелектрик» із розмірами частинок кілька мікрометрів. Було показано, що безрозмірна термоелектрична добротність такого матеріалу може бути багато більше одиниці. Теоретично показано, що впровадження діелектрика у простір між частинками провідника може привести до різкого збільшення вибраних функціональних властивостей. У низці публікацій показано, що в провідних матеріалах на базі безкисневих тугоплавких сполук спостерігається генерація термоелектрорушійної сили (далі по тексту – термоЕРС, ТЕРС), яка залежить від концентрації добавки в резистивному матеріалі і його мікроструктури. Проте ці дослідження носять фрагментарний характер, не встановлено вплив технологічних факторів на величину ТЕРС.

Високі температури являються сприятливим фактором для термоелектричного перетворення теплової енергії в електричну. У даний час широко відомі термоелектричні матеріали для роботи у діапазоні температур від кімнатної до 400 °С. Роботи по створенню вискоелективних термоелектричних матеріалів ведуться в ряді провідних наукових організацій світу, в тому числі в Clemson University, California Institute of Technology (США), Kyoto University, Nagoya University (Японія), Université Montpellier (Франція), University of Stockholm (Швеція). В Україні такі роботи зосереджені в інституті термоелектрики (м. Чернівці), Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України (м. Київ). Однак, у більшості випадків для створення термоелектричних матеріалів використано емпіричний підхід. Практично відсутні дослідження по впливу легуючих добавок на підвищення ефективності матеріалів, особливо для матеріалів на основі безкисневих тугоплавких сполук. У розв'язання проблеми по створенню вискоелективних термоелектричних матеріалів внесли значний вклад Анатичук Л.І., Кислий П.С., R.J. Buist, Vining C. B., Dashevsky Z, T. Kajikawa та інші. Основною проблемою при розробці матеріалів термоелектричних електродів високотемпературних перетворювачів енергії є низька робоча температура термоелектричного композиту, його висока теплопровідність, а також висока електропровідність.

У зв'язку з цим актуальною є розробка нових багатокомпонентних високотемпературних композиційних матеріалів для термоелектричних електродів безмашинних перетворювачів теплової енергії в електричну, та вивчення впливу нових фаз, утворених *in situ* у результаті взаємодії складових композиційного матеріалу з середовищем високотемпературного ущільнення, на мікроструктуру, термоелектрорушійну силу і електропровідність провідникового термоелектричного кластера.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана відповідно до наукового напрямку відділу 48 «Фізико-хімії і технології наноструктурної кераміки та нанокомпозитів» Інституту проблем

матеріалознавства ім. І.М. Францевича: «Високотемпературні композиційні матеріали, неоксидна кераміка та кермети». Дослідження, виконані в рамках даної роботи, що відносились до розробки нових керамічних композитів функціонального призначення, проводилась відповідно до відомчих та цільових тем кафедри мікроелектроніки Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» та Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ: НДР «Розроблення технології синтезу високоефективних мультифункціональних наноструктурованих матеріалів для мікро- та альтернативної енергетики» (№ 2868, Держ. реєстраційний № 0115U000404, Держ. обліковий №0217U006207, 2016 р.); «Розробка шаруватих функціональних керамічних композитів з об'ємною архітектурою провідних шарів, здатних до генерації термоелектричної напруги, для роботи при високих температурах в агресивному середовищі, та подальший розвиток методів моніторингу еволюції та деградації їх мікроструктури в процесах отримання та високотемпературної експлуатації» (2014-2017 р.р., номер держреєстрації 0114U001522); «Керамічні монолітні термопари» (2014-2017 р. р., номер держреєстрації 0114U000550).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є розробка багатокомпонентних теплопровідних матеріалів на основі карбідів перехідних металів, встановлення впливу технологічних факторів на електрофізичні та термоелектричні властивості, використання розроблених матеріалів як високотемпературних термоелектродів в об'ємних функціональних приладах.

Для досягнення мети необхідно розв'язати наступні наукові задачі:

1. Визначити вплив введених провідникових фаз (HfC , ZrC , WC , B_4C , TaN , TaC , TiB_2 , MoSi_2 , MoSi_2+Fe , а також включення ізолятора BN у склад провідникового кластера MoSi_2+Fe), газового складу середовища ущільнення (продуктів термічного розкладання біндерів, контрольоване зволоження H_2O перед гарячим пресуванням), температури ізотермічної витримки на фазовий склад провідникових та напівпровідникових фаз, що утворилися *in situ* при високотемпературному ущільненні, а також на формування термоелектричних та електрофізичних характеристик багатокомпонентних шаруватих керамічних провідникових матеріалів для функціонального елемента ВГЕРС або ВГС.

2. Встановити, із урахуванням складу та дисперсності, як введених фаз, так і нових фаз, що утворюються *in situ*, фізичну модель концентраційної залежності ТЕРС, і порівняти її з відомою моделлю концентраційної залежності електропровідності в рамках теорії перколяції, та застосувати цю модель до оптимізації концентрації та дисперсності добавки металоподібного карбіду перехідного металу для випадку застосувань матеріалу, як в якості термоелектроду ВГ ЕРС (керамічної термопари), так і в якості термоелектроду відновлюваного джерела енергії (ВГС).

3. Розглянути взаємозв'язок інтенсивності генерації термоелектричного сигналу та зміни величини електричного опору термоелектроду (з оптимальним фазовим та дисперсним складом матеріалу) із його геометричними розмірами (відношенням ширини до товщини при фіксованій довжині) та на цій основі

розробити об'ємну конструкцію функціонального приладу, як високотемпературного термоелектричного сенсора або джерела відновлювальної енергії.

4. На основі проведених досліджень оптимізувати фазовий та дисперсний склади термоелектродів, їх геометрію та технологічні параметри отримання; виготовити на цій основі шаруваті керамічні термоелектричні перетворювачі як ВГЕРС (керамічна термопара) або джерело відновлювальної енергії (ВГС) та дослідити їх ефективність, стабільність і надійність у реальних умовах експлуатації.

Об'єкт дослідження: процеси структуроутворення під час гарячого пресування у магнітному полі, електрофізичні та термоелектричні явища в багатокомпонентних теплопровідникових системах типу «діелектрик-карбід перехідного металу», фізичні процеси перетворення теплової енергії в електричну у шаруватих термоелементах.

Предмет дослідження: склад, мікроструктура, термоЕРС та електропровідність багатокомпонентних провідникових шаруватих керамічних композитів, отриманих методом високотемпературного ущільнення у магнітному полі діелектричної тугоплавкої сполуки (Si_3N_4), як основи, і металоподібних карбідів перехідних металів (HfC , ZrC , WC , SiC , TiB_2 , TaC , TaN як компонент негативної гілки та C , B_4C – як компонент позитивної гілки).

Методи дослідження. Достовірність отриманих результатів підтверджується великою кількістю проведених технологічних експериментів, застосуванням загальноприйнятих методів дослідження мікроструктури, термоелектричних та електрофізичних властивостей. Для виготовлення функціональних матеріалів і пристроїв використовували метод гарячого пресування (далі по тексту – ГП). Моделювання концентраційних залежностей опору термоелектричних провідникових матеріалів, та визначення кореляції термоелектричних та електричних властивостей шарів термоелектродів з їх геометричними розмірами проводили у програмному середовищі MathLab та StatGraph.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше реалізовано принцип створення нового функціонального елемента на основі багатокомпонентних композитів безкисневих тугоплавких сполук для високотемпературних термоелектричних генераторів ТЕРС та струму, який полягає у формуванні визначеної мікро- та макроструктури керамічних провідникових термоелектричних матеріалів з діелектричною матрицею і реакційно здатними провідниковими добавками, і утворення нових фаз, що формуються *in situ* при високотемпературному ущільненні (ГП у магнітному полі соленоїда) у цих матеріалах за участю матриці, введених провідникових фаз та технологічних домішок, у залежності від гранулометричного, і фазового складу шихти, а також ступеню зволоження напівфабриката, використаного біндера, температури ізотермічної витримки при пресуванні, та геометрії термоелектродів для отримання визначених значень коефіцієнту та знаку ТЕРС, питомого опору і ТКО.

2. Розроблено конструкцію та технологію ефективних високотемпературних генераторів ЕРС та струму. Для їх виготовлення використано розроблені термоелектричні композити $\text{ZrC-Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C-Si}_3\text{N}_4$, які відрізнялися лише концентраціями компонент композитів термоелектричних гілок. У конструкції термоелектричного генератора ТЕРС використано одну термоелектричну точку, тоді

як для термоелектричного генератора струму створено каскадну макроструктуру, в якій у горизонтальній площині послідовно з'єднано 100 термоелектричних точок, а у вертикальній паралельно поєднано 50 відповідних конструкцій. Встановлено, що ці елементи можуть працювати ефективно при високих температурах, оскільки розрив контактів або поява тріщин не суттєво зменшує термоелектрорушійну силу. Наявність короткозамкнених кластерів у мікроструктурі лише підвищує їх ефективність, а захисна зовнішня керамічна оболонка є стійкою до дії агресивного середовища.

3. Доведено, що опір композиту у напрямку, перпендикулярному зусиллю пресування, контролюється морфологією мікроструктури кластерів карбіду кремнію, поєднаних із виділенням оксиду кремнію, що утворюються в результаті реакції з газовим середовищем (СО, як продукт горіння графіту та H_2O , як зволоження напівфабрикату), що приводить до пропорційного зменшенню питомого опору композиту. Повне припинення реакції з газовим середовищем із-за виснаження ізоляційної фази у вигляді нітриду кремнію приводить до агломерації провідникових включень і утворення нескінченного кластеру із агрегованих провідникових частинок ($\text{SiC-ZrCN(HfCN)-FeSi}_2$) із певним порогом перколяції.

4. Вперше виявлено, досліджено, і пояснено роль ізоляційних, напівпровідникових та феромагнітних домішок на формування електричних та термоелектричних властивостей у композитах на основі нітриду кремнію з *in situ* сформованим перколяційним кластером провідникових частинок карбідів цирконію, гафнію, вольфраму, танталу, бору, нітриду танталу та бориду титану, а також вуглецю у вигляді сажі у діапазоні температур 20-1000 °С при різних концентраціях (8-40 об.%) та різних розмірах зерна (3-64 мкм) провідної фази, за присутності у перколяційному кластері SiC.

5. Обґрунтовано необхідні величини втрат маси при ізотермічній витримці у процесі гарячого пресування та необхідність зволоження напівфабрикату або введення не взаємодіючого діелектрика (нітриду бору) до складу перколяційного кластера для підвищення коефіцієнту ТЕРС композитів термоелектричних гілок.

6. Дістало подальший розвиток уявлення про перебіг процесів при ГП $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$ і $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$, зокрема: (1) карбіду кремнію, (2) силіциду заліза FeSi_2 , (3) оксинітриду кремнію Si_2ON_2 , кількість якого визначається ступенню зволоження напівфабриката; концентрація яких зростає до 5 мас.% при збільшенні температури ізотермічної витримки.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено новий провідниковий термоелектричний матеріал на основі Si_3N_4 із добавкою провідникових фаз HfC та ZrC, завдяки чому виявилось можливим уперше реалізувати високотемпературні шаруваті керамічні термоелементи з підвищеним, у порівнянні із металами, коефіцієнтом Зеєбека до 120 мкВ/°С, які здатні працювати при температурі гарячої сторони до 1100 °С із температурним градієнтом до 850°С на повітрі чи в агресивному середовищі. Розроблені елементи використані для вимірювання температури газового потоку при індукційному спіканні установки гарячого пресування в діапазоні значень 1700-2400 °С. Розроблена конструкція термопар дозволяє витримувати термічні удари при перепаді гарячий-холодний

кінець до 850 °С при температурі гарячого кінця до 2400 °С. Результати дисертаційної роботи використані у ТзОВ «Волинський інститут матеріалознавства та енергозбереження».

Особистий внесок здобувача. Формулювання мети роботи, вибір методологічних підходів, узагальнення результатів виконані безпосередньо дисертантом за участю наукового керівника. У дослідженнях мікроструктури, термоелектричних та електрофізичних характеристик автору належить постановка задач, і безпосередня участь у проведенні експериментальних робіт, систематизація та аналіз результатів. Матеріали дисертаційної роботи не містять, без належного посилання, ідей і розробок, які б належали співавторам, з якими були написані опубліковані наукові роботи.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на 3 міжнародних конференціях: 11 Students' Meeting «Scool of Ceramics» (Novi Sad, Serbia, October 21-24, 2015); 16 міжнародна конференція молодих учених з прикладної фізики, (15-18 червня 2016 р., м. Київ, Україна); 8-а Українсько - Польська науково-практична конференція «Електроніка та інформаційні технології», (27-30 серпня 2016 р., Львів-Чинадієво, Україна).

Публікації. Опубліковано 9 наукових праць, у тому числі 6 статей у наукових фахових виданнях (із них 6 статей у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз даних), 3 тези доповідей у збірниках матеріалів конференцій.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків та списку використаних джерел зі 148 найменувань. Робота має обсяг 7,08 авторських аркуша, з них 6,26 – основного тексту, що містить 75 рисунків та 19 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** коротко викладено тему і обсяг досліджень, актуальність, наукову новизну та практичну значимість дисертації, вказано зв'язок дисертації із науковими програмами, планами, темами, приведено мету та основні задачі на дослідження.

У **першому розділі** проведено аналіз вітчизняної та зарубіжної літератур з питань розвитку високотемпературних термоелементів та процесів перетворення теплової енергії на електричну, у тому числі і дисперсними термоелектричними системами. Розглянуто теплофізичні та електрофізичні властивості тугоплавких матеріалів. Обґрунтовано необхідність створення нових високотемпературних композиційних матеріалів для термоелектричних генераторів напруги та струму. Обґрунтовано доцільність системного дослідження впливу структури і складу таких матеріалів на їхні електрофізичні та термоелектричні властивості.

Другий розділ присвячено опису використаних традиційних способів і розроблених методів одержання керамічних композитів, дослідження їхнього складу, мікроструктури, термоелектричних та електрофізичних властивостей.

Розроблено новий метод формування фрагментів об'ємної макроструктури керамічних функціональних елементів, який було застосовано до виготовлення експериментальних зразків.

Вперше теоретично показано, що для композитів, в яких використовуються феромагнітні добавки, зовнішнє магнітне поле соленоїда зменшує поріг протікання.

Показано, що перехід дисперсної системи у провідний стан відбувається при меншій концентрації, ніж у композитів із добавками, які не взаємодіють із магнітним полем, або в композитах, синтезованих без магнітного поля.

У третьому розділі представлено основні результати досліджень вихідних порошків, шихти та впливу складу шихти і технологічних режимів на мікроструктуру, фазовий склад вихідної сировини та дисперсних багатокомпонентних композитів.

Проведено дослідження дисперсного складу порошків. Як видно з рис. 1 порошки фракції ZrC_40/28 мають велику інтенсивність піків відображення ZrC в порівнянні з ZrC_3/0. У них відсутні домішки ZrN і Fe₂O₃, однак присутній ZrCN у великих кількостях. Фракція ZrC_3/0 відрізняється присутністю домішок заліза в формах Fe і Fe₂O₃, а також невеликої кількості нітриду і оксиду цирконію.

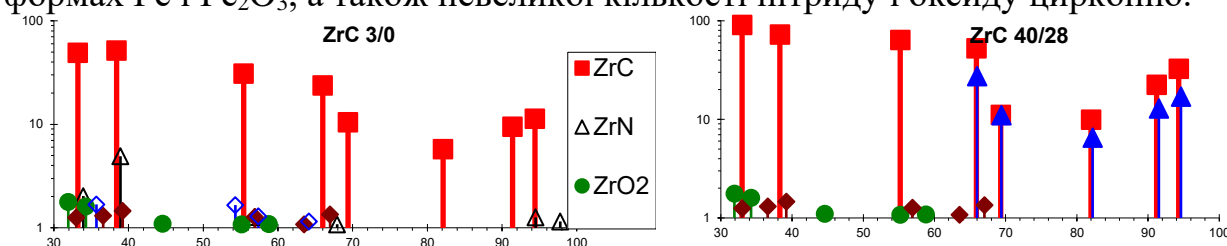


Рисунок 1- Дифрактограми дрібного та грубодисперсного порошку карбиду цирконію

Встановлено, що цирконій практично не дифундує у матрицю, а кремній не проникає у частки карбиду цирконію. Домішка кисню присутня, як у частинках включення, так і в матричній фазі, але в частинках включення вона корелює з вмістом заліза, а в матричній фазі – з вмістом кремнію. Ми спостерігали наявність карбонітриду цирконію, яка корелювала зі вмістом карбиду цирконію у вихідній сировині (Рис. 2).

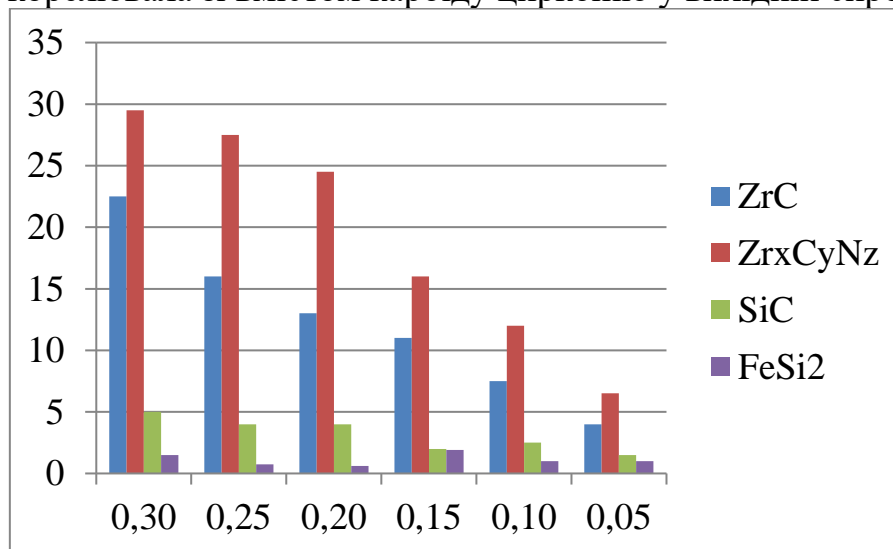
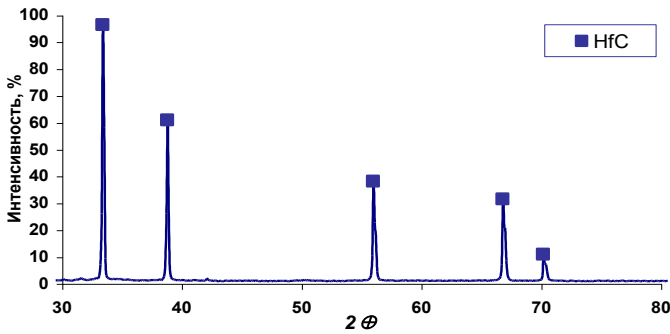


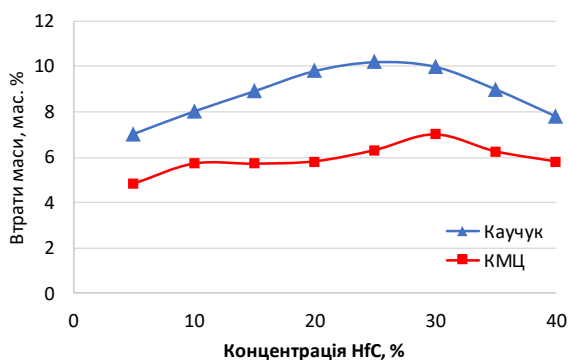
Рисунок 2- Зміна фазового складу композита Si₃N₄-ZrC в залежності від концентрації карбиду цирконію за даними кількісного рентгенофазового аналізу



На відміну від вихідного порошку карбіду цирконію, провідна добавка карбіду гафнію практично не містить сторонніх домішок (Рис. 3).

Рисунок 3- Дифрактограма вихідного порошку карбіду гафнію

Рисунок 4- Втрати маси при гарячому пресуванні дисперсних композитів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$ із застосуванням як біндера каучуку та КМЦ



Ми встановили, що для зразків із резистивною добавкою HfC, виготовлених із використанням каучуку, втрати маси зростають пропорційно концентрації HfC до концентрації домішки 27 %. При подальшому збільшенні концентрації HfC втрати маси знижуються (Рис. 4). При використанні КМЦ як біндера втрати маси системи менші приблизно в 1,3 – 1,6 рази. Це практично при тих самих закономірностях змін втрат маси у

залежності від концентрації HfC. Встановлено, що до особливостей мікроструктури композиційних матеріалів із добавками ZrC або HfC можна віднести часткову перекристалізацію і наявність агломератів провідної фази, часто з включеннями діелектричної фази всередині агломерату, утворення SiC і неоднорідних за складом міжзеренних фаз як між зернами Si_3N_4 , так і між зернами провідної фази, а також текстуру провідникових частинок перпендикулярно до напрямку дії ГП.

У четвертому розділі розглядаються електричні та термоелектричні властивості композитів. Встановлено, що концентраційний перебіг питомого електричного опору дисперсних композитів, який було виміряно вздовж та поперек зусиллю гарячого пресування, суттєво відрізняється. Було введено параметр такої відмінності: анізотропія питомого опору як відношення вказаних величин. Показано, що цей параметр залежить як від концентрації домішки, так і від виду домішки, а також параметрів процесу ГП: рис.5 (втрати маси під дією температури ізотермічної витримки). Також показано, що величина анізотропії питомого опору суттєво відрізняється від анізотропії мікроструктури за даними кількісного аналізу зображень (Рис. 6).

До факторів, що вносять принциповий вклад на функціональні характеристики резистивних матеріалів, можна віднести: нелінійність опору, додаткове виділення чи поглинання енергії на бар'єрах метал-напівпровідник-діелектрик, виділення чи поглинання енергії конденсатором типу метал-діелектрик-метал. Для композитів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$, отриманих із різним біндером чи без нього, спостерігається принципова різниця у величині опору при струмах різної величини.

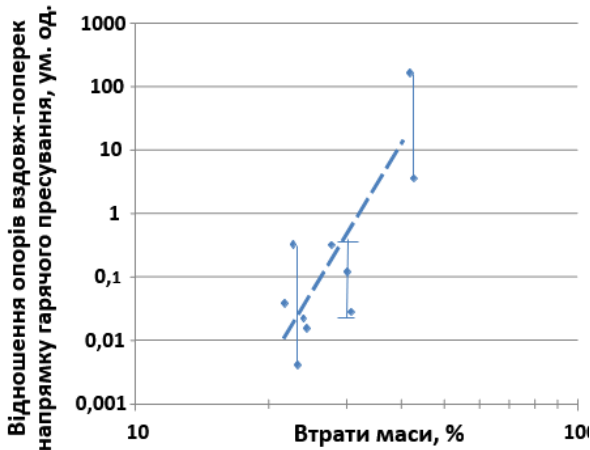


Рисунок 5- Залежність величини анізотропії питомого опору композиту $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ від втрати маси в процесі консолідації

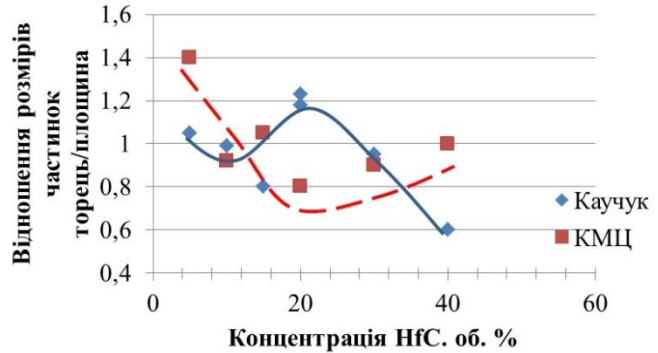


Рисунок 6- Залежність анізотропії провідникової фази за кількісним аналізом мікроструктури композитів (каучук-ромб та КМЦ-квадрат)

Із рис. 7 видно, ті композити, що утворилися без участі біндера, мають суттєву нелінійність при концентраціях добавки 30-35 об. % та 10 об. %. Використання КМЦ як біндера значно зменшує область концентрацій композиту, у яких проявляється нелінійність, обмежуючись діапазоном малих концентрацій домішки (5-10 об. %). Найбільшою нелінійністю відрізняються композити, що були приготовані з використанням каучуку, для яких характерним є високе значення коефіцієнта нелінійності і значний діапазон концентрацій домішки (5-25 об. %).

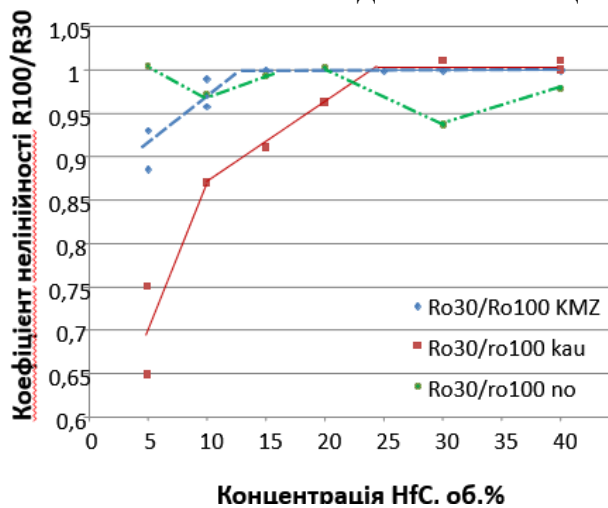


Рисунок 7- Концентраційна залежність коефіцієнту нелінійності питомого опору композитів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$, що були отримані без використання біндера (заповнений кружок), або при використанні, як біндера, каучуку (заповнений квадрат) та КМЦ (заповнений ромб)

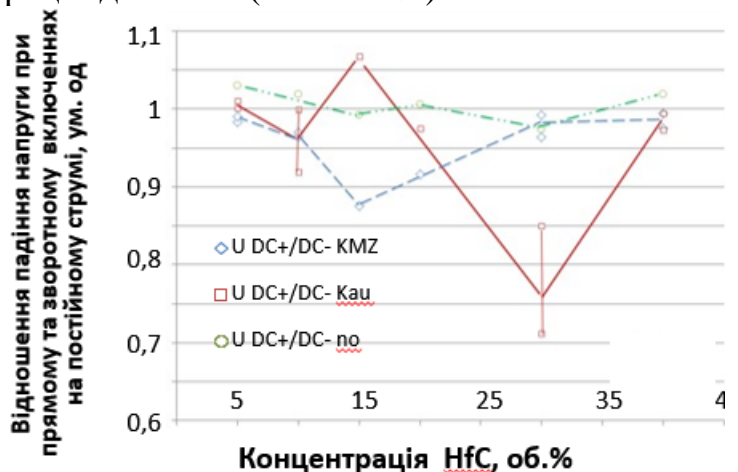


Рисунок 8- відношення опорів (при прямому-зворотному включення напруги) від концентрації добавки в композитах $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$, що були отримані без використання біндера (штрихова лінія), при використанні КМЦ (штрих-пунктирна лінія) та каучуку (суцільна лінія)

Композити, при отриманні яких до складу входив каучук, відзначаються значною різницею опору при прямому-зворотному включенні (Рис. 8), при концентраціях добавки 20-35% (зі знаком «+») і трошки меншим при концентраціях 15% (зі знаком «-»). При отриманні композиту без присутності біндера, найбільша різниця опорів пряме-зворотне включення, виникає при концентрації добавки 15-20%. При використанні КМЦ різниця опорів при прямому-зворотному включенні практично відсутня. З цього можна зробити висновки, що у композитах, отриманих без біндера, та при використанні каучуку при концентрації 15-20% формується нерівноважна кількість бар'єрів, границі яких збагачені електронами з одного боку та вакансіями (дірками) з іншого боку. Без біндера формуються *p-n* структури, а з каучуком формуються *n-p* структури. Із використанням каучуку кількість *p-n* структур при концентрації НfС 15-30% збільшується пропорційно збільшенню концентрації карбиду гафнію.

У зоні змін електричних властивостей композитів повстають зміни їх термоелектричних властивостей. Як видно з рис. 9 для композита з діамантною добавкою MoSi_2 у допороговій області спостерігається високий рівень коефіцієнту ТЕРС у напрямку, що є перпендикулярним до напрямку гарячого пресування.

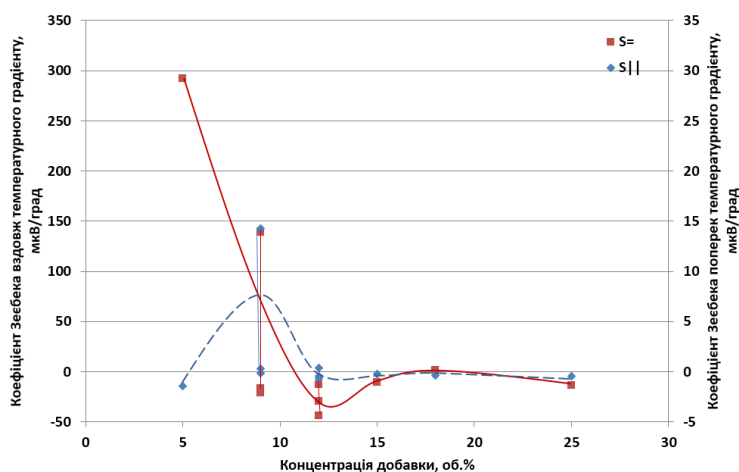


Рисунок 9- Концентраційні зміни коефіцієнту Зеебека для композитів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ (червона лінія – вздовж температурного градієнта, синя – поперек)

При збільшенні концентрації добавки і наближенні до порогу перколяції (у зоні «діелектричних сідлових точок»), даний показник зменшується до нуля, одразу після порогу перколяції (зоні «металічних» сідловин точок») коефіцієнт ТЕРС змінює знак, і при подальшому збільшенні концентрації добавки зникає. Цікавим встановленим фактом є те, що у зоні «діелектричних сідлових точок» виникає «поперечна» ТЕРС, тобто – у напрямку, що є перпендикулярним до напрямку температурного градієнта. Це свідчить про те, що в цій зоні утворюється анізотропія теплопровідності. Вона призводить до виникнення поперечного перепаду температур, і, як наслідок, поперечної ТЕРС із максимальним значенням коефіцієнта Зеебека до 120 мкВ/град, що свідчить про виникнення вихрових струмів.

Формально, до отриманих експериментальних даних можна було б застосувати апарат теорії перколяції. Проте ТЕРС містить два вклади: перший визначається перенесенням потенційної енергії носіїв заряду, а другий пов'язаний із тепловою енергією. До того ж остання обставина не враховується теорією перколяції для термоЕРС. Саме тому до апроксимації експериментальних даних не доцільно використовувати засади теорії перколяції.

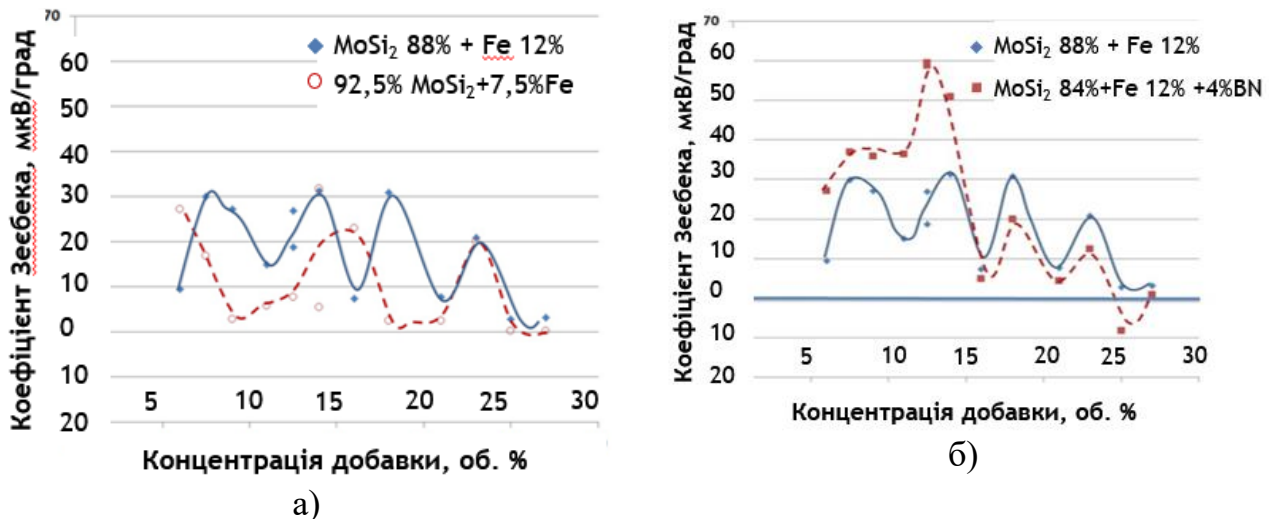


Рисунок 10- Концентраційні залежності коефіцієнту Зеебека композитів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ з добавками Fe (а) та Fe+BN(б)

На рис. 10, а показано концентраційні зміни коефіцієнту Зеебека композитів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ із добавками феромагнетика (заліза), який внаслідок реакцій *in situ* перетворюється на силіцид заліза. Як видно, при високих концентраціях феромагнітної добавки ми спостерігаємо 5 мінімумів у концентраційній залежності коефіцієнту ТЕРС. При зменшенні вмісту феромагнітної добавки величина її зменшується як за амплітудою на 20-25%, так і за числом мінімумів (їх 3). Кожен мінімум корелює із відповідним порогом перколяції для концентраційної залежності опору.

Як видно з рисунка, зменшення кількості феромагнетика зменшує величину коефіцієнту ТЕРС¹ і змінює її концентраційний перебіг. На порозі перколяції ТЕРС суттєво зменшується у випадку додавання 12% заліза до вмісту дисиліциду молібдену. Коефіцієнт ТЕРС зменшується до нуля в випадку додавання 7,5% заліза. В останньому випадку зона перколяційного переходу суттєво «розмивається» по концентрації. Якщо ми додаємо до феромагнетика реакційно-стійкий діелектрик (Рис. 10, б), коефіцієнт ТЕРС у 2 рази зростає в допороговій концентрації (у зоні «діелектричних сідловин точок») і не суттєво знижується у запороговій зоні «металічних сідловин точок». Ми пов'язуємо це з тим, що відбувається утворення комплексів Fe-BN, які утворюють DX-центри. На них відбувається накопичення зарядів, що потім беруть участь у генерації ТЕРС. Ці центри утворюються у результаті захоплення на нейтральний донорний центр додаткового електрона, і призводять до супутнього процесу: радикальної реконструкції центру – зміщення центроутворюючої домішки у найближчу міжвузлову зону. Подібний домішковий центр має два стани: основний двухелектронний центр $\text{C3 } v\text{-симетрії}$ і метастабільний одноелектронний. В останньому донорний електрон розташовується на воднеподібній орбіталі. Ці два зарядових стани центрів розділено бар'єром, який

¹ Зауважимо, що коефіцієнт Зеебека у цьому випадку має негативний знак, який, для зручності, не відображається на графіку

призводить до того, що захоплений та іонізований донором термостимульований носій при досить низькій температурі може існувати у метастабільному стані необмежено довгий час, обумовлюючи тим самим ТЕРС. Це є найбільш характерною властивістю DX-центрів.

Як показано на рис. 11, а, величина коефіцієнту ТЕРС визначається як рівнем анізотропії питомого опору у взаємно перпендикулярних напрямках, так і технологічним параметром – втратами маси, які визначаються температурою ізотермічної витримки при гарячому пресуванні.

Для ізотропних композитів коефіцієнт ТЕРС (поздовжня і поперечна) дорівнює нулю (див. рис. 11, а), а при вираженій анізотропії взаємно перпендикулярних опорів вона зростає пропорційно логарифму відношення опорів. Суттєво впливає на величину і знак ТЕРС температура процесу ГП, яка визначає рівень втрат маси (Рис. 11, б). При втратах маси 20-25% коефіцієнт Зеебека зберігає негативний знак. Вагому роль у мікроструктурі відіграють силіциди заліза, а при втратах маси 27% вже починають формуватися включення карбіду кремнію, переважно у напрямку дії зусилля ГП, надаючи умови для виникнення поперечної ТЕРС. У всіх випадках ми спостерігаємо близький лінійній функції характер температурної залежності ТЕРС.

У неоднорідних матеріалах виникає необхідність урахування внеску у стрибкову ТЕРС, пов'язаного із виродженням – станом, коли концентрація носіїв зростає настільки, що властивості матеріалу визначаються не домішками, а власне властивостями основної фази. Так, для немагнітних матеріалів при високих температурах повинен бути присутнім ентропійний внесок, рівний $(K/e)\ln 2 \approx 60$ мкВ/К. При утворенні парамагнітних локальних центрів член, який обумовлено виродженням, рівний $(K/e)\ln 2 \approx 60$ мкВ/К або $(K/e)\ln 4 \approx 120$ мкВ, постійна щільність станів поблизу рівня Фермі призводить до незалежності коефіцієнту ТЕРС від температури.

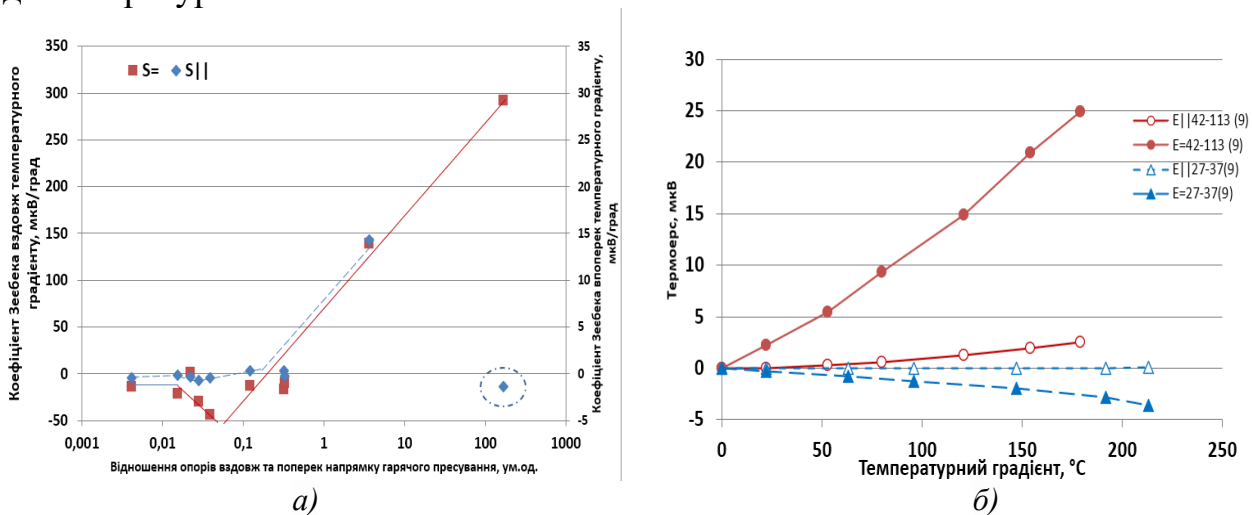
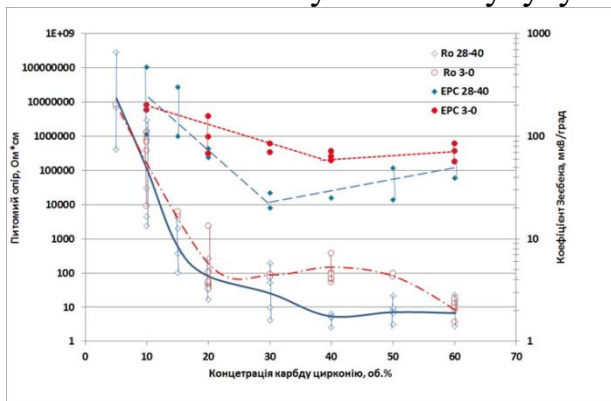


Рисунок 11. Кореляція коефіцієнту ТЕРС із анізотропією електричного опору (а) та залежність ТЕРС від температури (б) вздовж (кружок і трикутник заповнені) і поперек (кружок білий і трикутник штрихований) градієнту температур, при втратах маси 42% (червона лінія) та 27% (синя лінія) для композитів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2\text{-FeSi}_2$

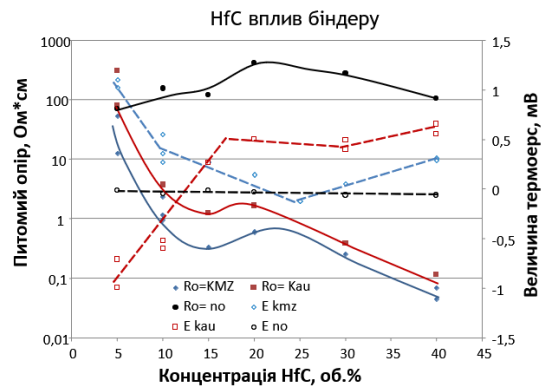
Концентраційні залежності коефіцієнту Зеебека для композиту $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$ та ТЕРС для $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$ представлено на рис. 12. На рис. 12, а показані концентраційні зміни опору та коефіцієнту ТЕРС композитів із $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$, які відрізнялись розміром зерна. У допороговій зоні питомий опір композитів співпадав із точністю до похибки вимірювань. У запороговій зоні питомий опір композиту із дрібним зерном добавки у 10 разів більший за опір грубозернистого композиту.

Коефіцієнт Зеебека дрібнодисперсного композиту за модулем був вищим за цей показник грубодисперсного композиту для всіх концентрацій. Максимальне значення досягало величини 120 мкВ/град у допороговій зоні і 60 мкВ/град для дрібнозернистого композита та 30 мкВ/град для грубозернистого композита у запороговій зоні. Ми пов'язуємо це з тим, що, за даними структурних досліджень, інтенсивність міжфазної взаємодії з утворення *in situ* ZrCN у дрібнозернистого карбиду цирконію більша. Крім того, дрібнодисперсний композит містить більше заліза, що утворює парамагнітні центри силіциду заліза.

Як видно із рис. 12, б, композити $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$, що отримані без біндера, відрізняються нетиповим перебігом концентраційної залежності опору, а ТЕРС цих композитів дорівнює нулю із точністю до похибки експерименту. Композити, які виготовлені із застосуванням каучуку, мають позитивне значення ТЕРС у запороговій зоні концентрацій добавки, і негативне значення цієї величини у допороговій зоні концентрацій (у порозі перколяції ТЕРС проходить через нуль). Композити, які було виготовлено з застосуванням КМЦ у якості біндера у всьому діапазоні концентрацій мають позитивне значення ТЕРС, але менший за цю величину у композитів, які виготовлені із застосуванням каучуку.



а)



б)

Рисунок 12- Концентраційні залежності питомого опору та ЕРС композитів з добавкою ZrC 3 мкм та 28-40 мкм (а) та HfC , отриманих з використанням в якості біндера каучуку, КМЦ, а також без використання жодного біндера (б)

У п'ятому розділі розглядаються експлуатаційні властивості високотемпературних термоелектричних генераторів напруги (термопар) та струму (відновлюваних джерел енергії). Обидва функціональні елементи складаються із двох гілок, виготовлених із матеріалів, що відрізняються знаком ТЕРС, з'єднаних між собою. Робочий спай термопар розташовується у середовищі з температурою T_p . До вільних кінців гілок підключають вимірювальний прилад (навантаження), що визначає термоЕРС, значення якої відповідає формулі: $E = (|\alpha_1| + |\alpha_2|) \cdot N \cdot (T_p - T_0)$, де

N – кількість термоелектричних точок ($N=1$ для термоелектричних генераторів напруги та $N>100$ для термоелектричних генераторів струму). Основним вибором матеріалу гілок функціонального елемента є постійне значення $E=(|\alpha_1|+|\alpha_2|)$ у всьому інтервалі робочих температур генератора. На сьогодні немає прийнятої теорії, здатної передбачити величину температурного коефіцієнта ТЕРС та вид функції, згідно якої він змінюється з температурою. Як гілка із позитивним коефіцієнтом ТЕРС виступали композити: 60% Si_3N_4 -40% B_4C ; 60% Si_3N_4 -40% C (сажа); 90% Si_3N_4 - C (волокно). Як гілка з негативним коефіцієнтом ТЕРС виступали композити Si_3N_4 з добавками: 11% ZrC ; 15%, 17% або 20% HfC ; 30% TiB_2 ; 13,5% TaC або WC ; 17% TaC .

Як видно з рис. 13, для термопар з позитивною гілкою з композиту « C -волокно», незалежно від складу негативної гілки, значення електропровідності були максимальні. Практично всі зразки, у яких як активний шар позитивної гілки термопари використовувалися композити « Si_3N_4 - C (сажа)» показали значення електропровідності від 2540 $\text{См}\cdot\text{м}$ до 8110 $\text{См}\cdot\text{м}$. Найменше значення електропровідності мають пристрої, у яких в якості позитивної гілки ми використовували композит «60% Si_3N_4 -40% B_4C ». Слід зазначити, що функціональний елемент, у якого в якості негативної гілки ми використали композит « Si_3N_4 -13,5% WC », відрізнявся підвищеною електропровідністю.

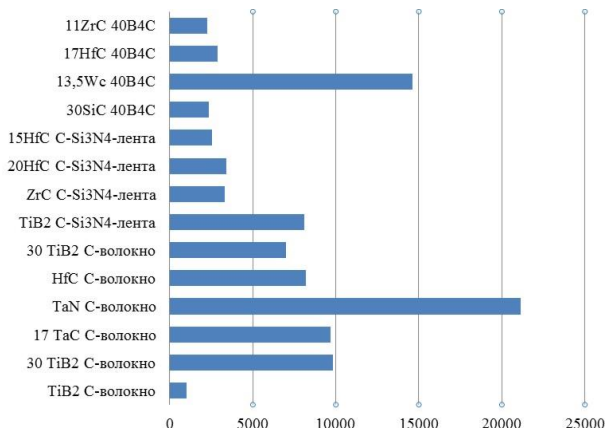


Рисунок 13- Електропровідність досліджуваних термоелектричних генераторів напруги

Як видно із рис. 14 функціональні характеристики термоелектричних генераторів ЕРС суттєво залежать від концентрації добавки в активному шарі як негативної, так і позитивної гілок термоелектричного перетворювача.

Найвищий рівень коефіцієнту Зеебека 75 $\text{мкВ}/\text{град}$ було досягнуто в функціональному приладі із позитивною гілкою з композиту «60% Si_3N_4 -40% B_4C » та негативною гілкою « Si_3N_4 -(15-17)% HfC » (див. рис. 14, а). Лінійність температурної залежності ТЕРС було досягнуто у функціональному приладі із позитивною гілкою з композиту «60% Si_3N_4 -40% B_4C ». Ці функціональні прилади відрізняються лінійною залежністю ТЕРС у всьому температурному діапазоні. Функціональні прилади із використанням сажі ($\text{C-Si}_3\text{N}_4$ (стрічка)) або вуглецевого волокна ($\text{C-Si}_3\text{N}_4$ (волокно)) мають перелом у лінійній залежності ТЕРС при температурі біля 200 $^{\circ}\text{C}$. Цей перелом корелює зі зниженням величини ТЕРС графітових матеріалів в її температурній залежності зі значення 35 $\text{мкВ}/\text{град}$ до величини менше, ніж 20 $\text{мкВ}/\text{град}$. Величина коефіцієнту Зеебека для термогенераторів ЕРС із позитивною гілкою з композиту «60% Si_3N_4 -40% B_4C » складає 75 $\text{мкВ}/\text{град}$, тоді як у функціональних приладів з композитами 90% Si_3N_4 - C (волокно) ця величина складає 22 $\text{мкВ}/\text{град}$, а для композиту Si_3N_4 -40% C (сажа) – 14 $\text{мкВ}/\text{град}$.

Збільшення концентрації добавки HfC у вихідній шихті композиту негативної термоелектричної гілки з 15 до 17% (Рис. 14, б) не призводить до збільшення коефіцієнту Зеебека. Використання у якості композиту негативної гілки матеріалу Si_3N_4 -13,5% WC, що націлено на підвищене стійкості до термічних ударів (за рахунок близьких значень коефіцієнтів лінійного розширення нітриду кремнію та карбиду вольфраму), призводить до зменшення коефіцієнту Зеебека до величини 36 мкВ/град. Лінійна ділянка температурної залежності ТЕРС спостерігалася у діапазоні температур 200-400 °С. При використанні у якості позитивного термоелектроду вуглеграфітового волокна коефіцієнт Зеебека зменшується у 3 рази до значень 22-25 мкВ/град (у порівнянні із 70 мкВ/град для композиту із позитивною гілкою «60% Si_3N_4 -40% B_4C » (Рис. 14, в). При незмінній конструкції функціонального приладу із застосуванням у якості негативної термоелектричної гілки нітриду чи карбиду танталу коефіцієнт Зеебека складав 10-12 мкВ/град.

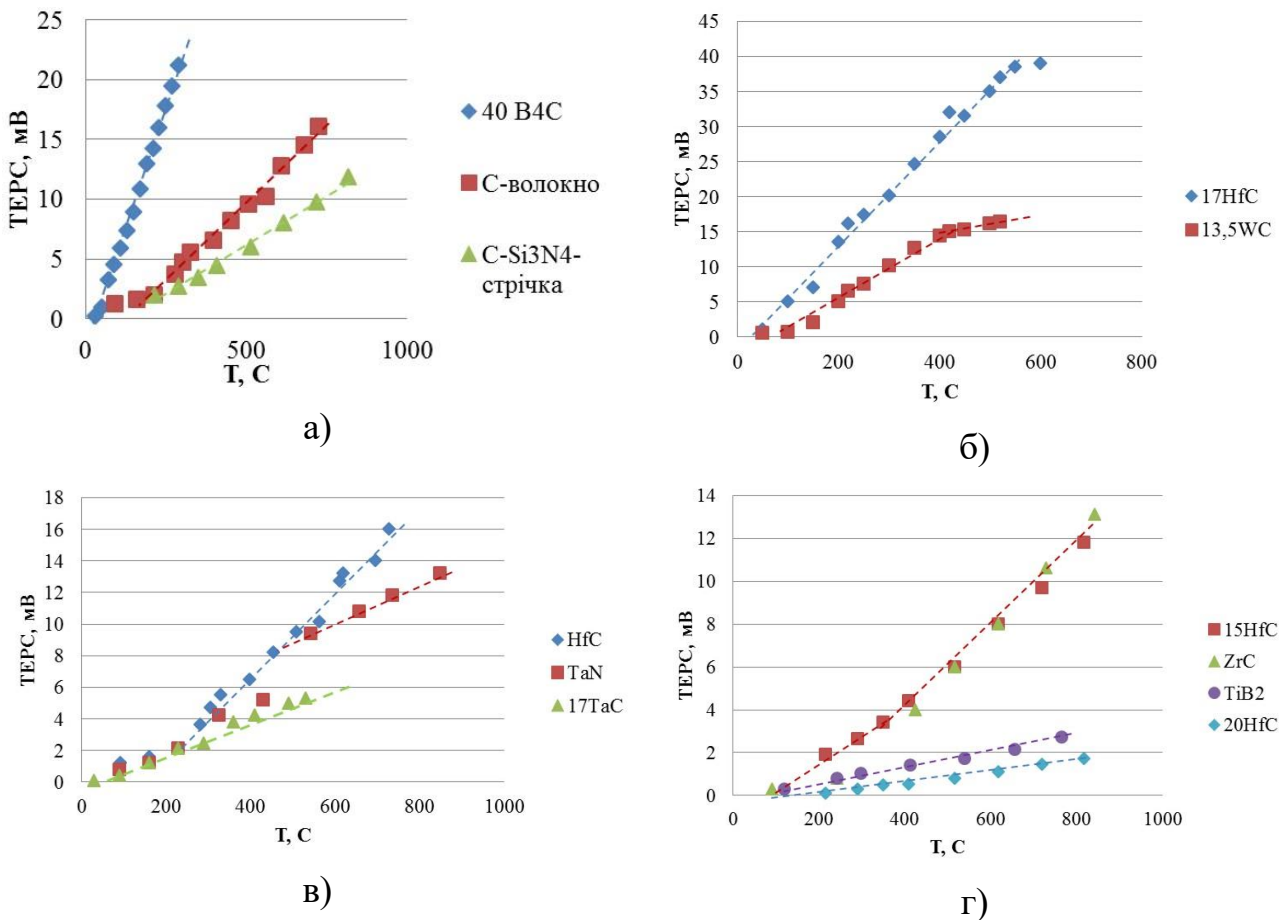


Рисунок 14- Температурні залежності функціональних елементів: композит « Si_3N_4 -15% HfC» (негативна гілка) – « B_4C ,C» (позитивна гілка) (а); « Si_3N_4 -HfC», « Si_3N_4 -WC» (негативна гілка), «60% Si_3N_4 -40% – B_4C » (позитивна гілка) (б); « Si_3N_4 -HfC, або TaN, або TaC» (негативна гілка), «C (волокно)- Si_3N_4 » (позитивна гілка) (в); « Si_3N_4 -HfC, або ZrC, або TiB_2 » (негативна гілка), «C- Si_3N_4 (стрічка)» (г)

При використанні композиту із застосуванням сажі (C- Si_3N_4 (стрічка)) у якості позитивного термоелектроду функціонального приладу (Рис. 14, г) найкращі результати з точки зору як лінійності ТЕРС, так і величини коефіцієнту Зеебека, показали прилади, в яких негативна термоелектрична гілка має в своєму складі

домішки карбідів гафнію і цирконію у «допороговій» концентрації – 16 мкВ/град, а збільшення концентрації домішки до величини «запорогової» концентрації (20% для карбіду гафнію, або 30% для бориду титану) призводить до зменшення коефіцієнту Зеєбека до величини 3,5 – 2 мкВ/град.

У діапазоні температур від 400 °С до 2500 °С ми спостерігали лінійну залежність ТЕРС від температури із незмінною величиною коефіцієнта Зеєбека 65 мкВ/град (Рис. 15, а). При температурі 1750 °С величина ТЕРС перетворювачів на основі безкисневих сполук у 10 разів більша за значення ТЕРС системи родій-іридій і в 4 рази більша за значення ТЕРС термопар платина-платинородій. Як видно із рис. 15, б, функціональний елемент із композитами «ZrC-Si₃N₄/B₄C-Si₃N₄» у якості термоелектричних гілок відрізнявся високою повторюваністю від циклу до циклу, особливо в діапазоні температур 600-1300 °С, а невеликий гістерезис проявлявся при температурах нижче 600 °С.

На рис. 16 показано порівняння термоелектричного сигналу еталонної термопары та керамічного функціонального приладу. У ході експерименту ми встановили, що виготовлений нами термоелектричний сенсор точно відслідковує температуру печі, однак в установленому режимі температури інерційність термопары складає близько 45 сек. Як видно з рис. 16 виріб не відреагував на короткочасне різке підвищення температури з 500 °С до 800 °С.

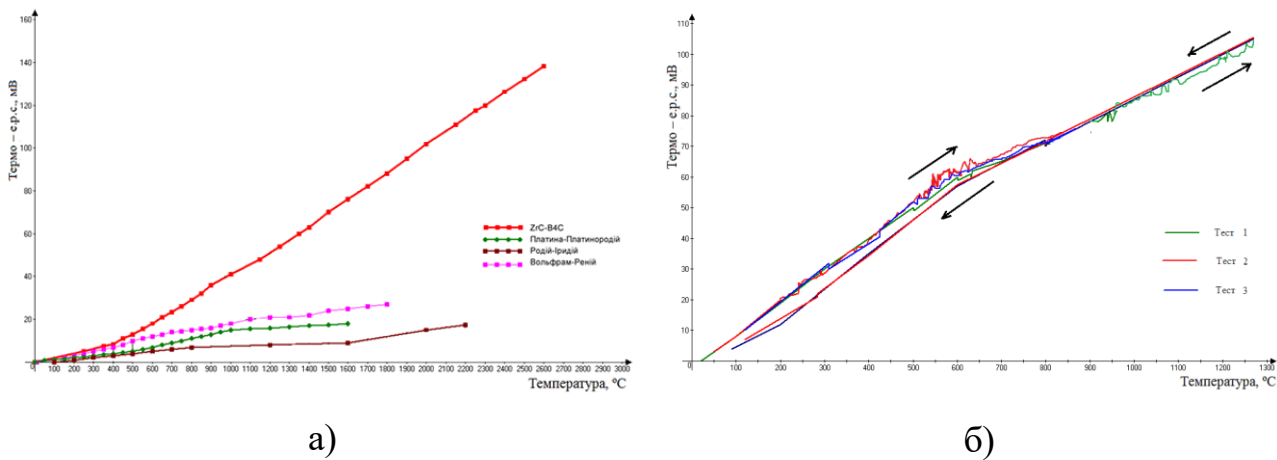


Рисунок 15- Порівняння температурних залежностей функціонального параметру високотемпературного генератора ЕРС з композитів «ZrC-Si₃N₄»/«B₄C-Si₃N₄» і типових термопар (а) та повторюваність його характеристик в трьох циклах нагрів-охолодження в агресивному середовищі (б)

Деградацію мікроструктури вивчали після її роботи в агресивному середовищі протягом 100 годин при температурі 1000 °С. Встановлено, що на поверхні функціонального елемента утворюються локальні області окислення, які принципово не впливають на експлуатаційні характеристики виробу.

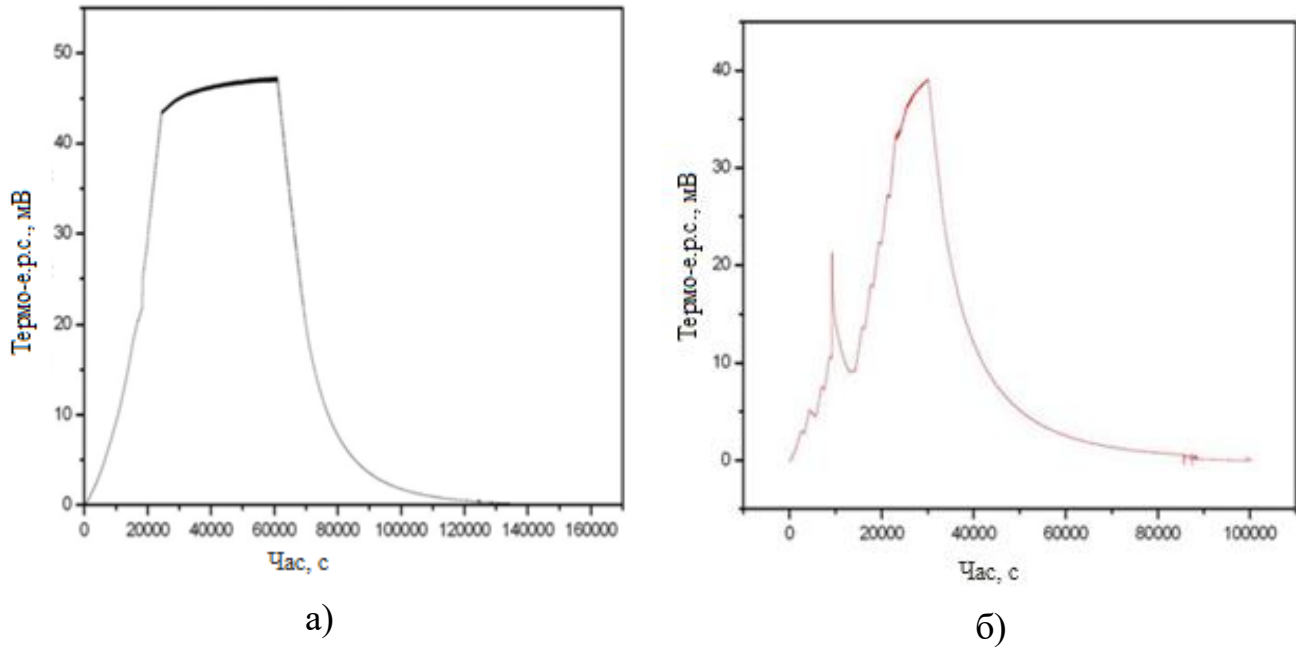


Рисунок 16- Профіль температури в печі, за даними вимірювань термоелектричним генератором ЕРС з композитами « $\text{ZrC-Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C-Si}_3\text{N}_4$ » в якості термоелектричних гілок (а) та стандартною металічною термопарою (б)

Виходячи з наведеного, розроблено конструкцію термоелектричного генератора струму (див. рис. 17). Для його виготовлення ми використали створені нами термоелектричні сенсори « $\text{ZrC-Si}_3\text{N}_4/\text{B}_4\text{C-Si}_3\text{N}_4$ ». У горизонтальній площині ми послідовно з'єднали 100 термоелектричних сенсорів, а у вертикальній паралельно поєднали 50 відповідних конструкцій.

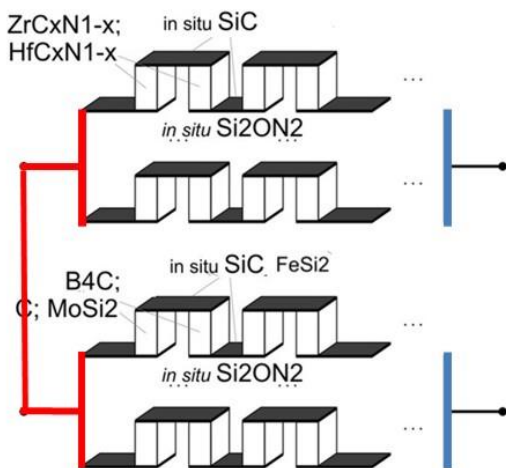


Рисунок 17- Блок-схема термоелектричного генератора струму на базі тугоплавких безкисневих сполук

На рис. 18 представлено температурну залежність коефіцієнта ТЕРС термоелектричного генератора струму. Як видно, на початковій стадії нагріву коефіцієнт ТЕРС має певну нестабільність, при температурах вище 250°C коефіцієнт ТЕРС стабілізується у функції температури на рівні 190-200 мкВ/град. Як видно із рис. 18, б, термоелектрична добротність ZT досягає 1 при температурі біля 600°C , коефіцієнт корисної дії стабілізується на рівні 9-11%.

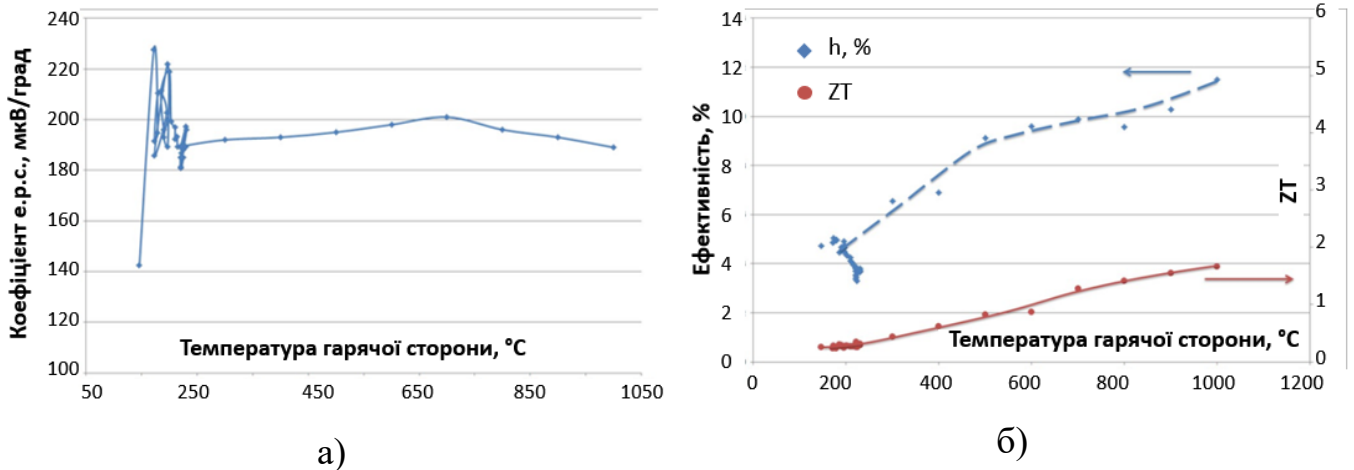


Рисунок 18. Коефіцієнт ТЕРС як функція від температури для термоелектричного генератора струму на основі високотемпературних безкисневих сполук (а) та розрахункові значення його коефіцієнту корисної дії та безрозмірної добротності ZT (б)

Основні переваги високотемпературних шаруватих термогенеруючих елементів струму на основі безкисневих тугоплавких сполук:

- суттєву роль відіграють вихрові термоелектричні струми, які пов'язані з анізотропією мікроструктури композитів;
- характеризуються появою термоелектричних сил як вздовж, так і в напрямку градієнта температури;
- термоелектричну напругу можна посилити, збираючи каскади з елементів з різними ознаками термоелектрорушійних сил та, каскадувавши кластери всередині композиту;
- елементи можуть працювати ефективно при високих температурах, оскільки розрив контактів або поява тріщин не суттєво зменшує термоелектрорушійну силу;
- наявність короткозамкнених кластерів у мікроструктурі лише підвищує ефективність штучно анізотропних елементів.

У додатках наведено розроблену методику формування керамічних стрічок для функціональних шарів термоелектричного пристрою; результати досліджень фазового складу вибраних вихідних порошків, опис встановлення фазового складу та морфології мікроструктури спечених матеріалів термоелектричних електродів, деталізацію процесу піролізу біндера і його вклад у зміни складу середовища консолідації; методику моделювання перколяційного кластеру із діамагнітних та феромагнітних частинок методом дифузійно обмеженого фракталу; а також акт, який підтверджує виготовлення пілотних зразків та їх апробацію в реальних умовах експлуатації.

ВИСНОВКИ ПО РОБОТІ

1. Вперше реалізовано принцип створення нового функціонального елементу на основі безкисневих тугоплавких сполук для високотемпературних термоелектричних генераторів термоЕРС та напруги, який полягає у формуванні

визначеної мікроструктури керамічних провідникових термоелектричних матеріалів з діелектричною матрицею і реакційно здатними провідниковими добавками, і утворенні нових фаз, що формуються *in situ* при високотемпературному ущільненні (гарячому пресуванні в магнітному полі соленоїда) в цих матеріалах за участю матриці, введених провідникових фаз та технологічних домішок, в залежності від гранулометричного, і фазового складу шихти, а також ступеню зволоження напівфабриката, використаного біндера, температури ізотермічної витримки при пресуванні, та геометрії термоелектродів для отримання визначених значень коефіцієнту та знаку термоЕРС, питомого опору і ТКО.

2. Детально досліджено взаємозв'язок використання певного типу біндеру та характеру утворених бар'єрних структур, і показано, що композити, отримані без біндера, відрізняються нетиповим перебігом концентраційної залежності опору, а їх термоЕРС дорівнює нулю з точністю до похибки експерименту. Для них також характерною є найбільша різниця опорів пряме-зворотне включення, яке виникає при концентрації добавки 15-20%. Композити, отримані при використанні КМЦ характеризуються спаданням позитивної величини термоЕРС зі збільшенням концентрації HfC і для них ця різниця опорів практично відсутня. Композити, виготовлені з застосуванням каучуку, мають позитивне значення коефіцієнту термоЕРС у запороговій зоні концентрацій добавки, і негативне значення цієї величини у допороговій зоні концентрацій. У порозі перколяції термоЕРС проходить через нуль. Припускається, що це є наслідком формування нерівноважної кількості бар'єрів, границі яких збагачені електронами з одного боку, та вакансіями (дірками) з іншого боку, причому, без біндера формуються *p-n* структури, а з каучуком формуються *n-p* структури. Виходячи з того, що кількість *p-n* структур при концентрації HfC 25-30% збільшуються пропорційно збільшенню концентрації карбиду гафнію (цирконію), зроблено припущення, що бар'єр виникає на границі *in situ* утворених нестехіометричного карбонітриду гафнію (цирконію) та карбиду кремнію. У композитах, отриманих за участі КМЦ, такі бар'єри відсутні, найбільш вірогідно, із-за розташування на границі розділу тонких ізоляційних прошарків оксинітриду кремнію.

3. Доведено, що опір композиту у напрямку, перпендикулярному зусиллю пресування, контролюється морфологією мікроструктури кластерів карбиду кремнію, поєднаних із виділенням оксиду кремнію, що утворюються в результаті реакції з газовим середовищем (СО, як продукт горіння графіту та Н₂О, як зволоження напівфабрикату) приводить до пропорційного зменшенню питомого опору композиту. Повне припинення реакції з газовим середовищем із-за виснаження ізоляційної фази у вигляді нітриду кремнію приводить до агломерації провідникових включень і утворення нескінченного кластеру із агрегованих провідникових частинок (SiC-ZrCN(HfCN)-FeSi₂) з порогом перколяції 30-33%. Встановлено, що нелінійність опору композиту є більш вираженою, для опору у напрямку прикладення зусилля гарячого пресування, а в поперечному напрямку є характерною лише для композитів з концентрацією до 20% (для випадку застосування каучуку), і до 10% (у випадку застосування КМЦ). З цього зроблено висновок, що у напрямку, поперечному до напрямку гарячого пресування, карбід кремнію входить в склад провідного кластеру

тільки в діапазоні вказаних концентрацій. В напрямку вздовж напрямку гарячого пресування, карбід кремнію входить в структуру провідного кластеру для випадків використання обох біндерів, і його вплив на опір кластеру зменшується зі зростанням концентрації добавки. Композити, що були утворені без участі біндера, мають суттєву нелінійність при концентраціях добавки 30-35 об.% (застосування каучуку) та 10 об.% (застосування КМЦ). Використання як біндеру, КМЦ, значно зменшує область концентрацій композиту, де проявляється нелінійність опору, найбільшою нелінійністю опору відрізняються композити, що були приготовані з використанням каучуку

4. Встановлено, що для ізотропних композитів коефіцієнт термоЕРС дорівнює нулю, а при вираженій анізотропії взаємно перпендикулярних опорів він виростає пропорційно логарифму відношення опорів. Суттєво впливає на величину і знак термоЕРС температура процесу гарячого пресування, яка визначає рівень втрат маси. Показано, що коефіцієнт термоЕРС дрібнодисперсного композиту (максимальне значення 120 мкВ/град в допороговій зоні, і 60 мкВ/град в запороговій зоні) по модулю вищий за такий грубодисперсний композит (30 мкВ/град в запороговій зоні) для всіх концентрацій добавки ZrC. Ми пов'язуємо це з тим, що інтенсивність міжфазної взаємодії з утворення *in situ* ZrCN у дрібнозернистого карбиду цирконію більша. Якщо до складу провідного кластера, що містить феромагнетик, додається реакційно-стійкий діелектрик, коефіцієнт термоЕРС суттєво (в 2 рази) зростає в допороговій концентрації і не суттєво знижується у запороговій зоні. Припускається, що це пов'язано з тим, що відбувається утворення комплексів Fe-BN, які утворюють DX-центри, на яких відбувається накопичення зарядів, що потім беруть участь у генерації термоЕРС.

5. Для цих композитів описати перебіг концентраційної залежності термоЕРС, виходячи з узагальненої теорії перколяції неможливо. Композити, виготовлені з застосуванням КМЦ у якості біндеру у всьому діапазоні концентрацій мають позитивний коефіцієнт термоЕРС, але менший за цю величину у композитів, приготованих з застосуванням каучуку. В цьому випадку можна використати наближення теорії перколяції, як для опису концентраційної залежності опору, так і для концентраційної залежності термоЕРС.

6. Набули подальшого розвитку уявлення про концентраційний перебіг опору дисперсних композитів із позицій утворення дифузійно-обмеженого фракталу за умови наявності в них наноструктурних складових, що відрізняються феромагнітними властивостями, при їх температурній обробці в присутності зовнішнього магнітного поля, і встановлено взаємозв'язок перколяційного коефіцієнта t з фронтальною розмірністю провідного кластера D , а саме: $t = D$ в порозі протікання, в разі утворення квазидвовимірного провідного кластера, і $t = D + 1$ – в разі утворення тривимірного провідного кластера. Провідність композиції залежить не тільки від концентрації провідникових включень у діелектричній матриці, але й від геометрії резистивної області, що є додатковим засобом управління властивостями резистивної композиції. Показано, що для композитів, у яких використовуються феромагнітні добавки, зовнішнє магнітне поле зменшує поріг протікання, і перехід дисперсної системи у провідний стан

відбувається при меншій концентрації, чим у композитів з добавками, які не взаємодіють із магнітним полем, або в композитах, синтезованих без магнітного поля. У разі застосування добавки із негативною магнітною сприйнятливістю, за рахунок відштовхування її частинок від магнітного поля, утворюються островкові провідні кластери, не з'єднані між собою. Для таких композитів магнітне поле збільшує поріг протікання, і перехід у провідний стан відбувається при більшій концентрації. Встановлено, що розроблений теоретичний апарат можна беззастережно застосовувати до отриманих експериментальних даних щодо апроксимації концентраційного перебігу опору композитів зі стрибковою провідністю, проте описувати концентраційний перебіг термоЕРС для таких композитів не можна із позицій теорії перколяції, тому що в них термоЕРС містить два вклади: перший визначається перенесенням потенційної енергії носіїв заряду, а другий пов'язаний з тепловою енергією (що не враховується теорією перколяції). Показано, що в дисперсних структурах виникає додаткова термоЕРС, обумовлена виродженням. Проте вклад від виродження є можливим тільки за умови, коли локальний центр є парамагнітним, інакше постійна щільність станів поблизу рівня Фермі приводить до незалежності енергії від температури і тоді, термоЕРС стає рівною нулю. Додаткова термоЕРС, обумовлена виродженням, дорівнює максимально $(K/e) \ln 2 \approx 60 \text{ мкВ/К}$ або $(K/e) \ln 4 \approx 120 \text{ мкВ/К}$.

7. Вперше показано, що у дисперсних композитів на основі тугоплавких безкисневих сполук при концентрації провідника близькій до порогу перколяції виникає поперечна термоЕРС, яка є анізотропією теплопровідності, внаслідок якої виникає поперечний перепад температур, і, як наслідок, вихрові струми. Показано, що у дисперсних структурах виникає додаткова, як поздовжня, так і поперечна термоЕРС, обумовлена виродженням, яке позначається на середній енергії через зміну хімічного потенціалу. Встановлено, що зменшення генерації термоЕРС на 40% приводить до збільшення потужності нагріву теж на 40%. Припускається, що неоднорідності виникають за рахунок утворення «обірваних» кластерів в зоні, наближеній до порогу перколяції. Встановлено, що величина як поздовжнього, так і поперечного термоЕРС корелює із величиною температурного коефіцієнту опору у взаємоперпендикулярному напрямку.

8. Розроблено новий метод формування фрагментів об'ємної макроструктури керамічних функціональних елементів із високою рівномірністю розподілення щільності порошкової маси по рівнотовщинній полосі, суттю якого є «волога» прокатка порошкової суміші, в яку добавляється біндер, пластифікатор та їх розчинник (вода), між валками, проміжок між якими зменшується в визначеній послідовності, проходячи послідовно 6-8 ступенів та на його базі створено високотемпературний термоелектричний генератор ЕРС із максимальною робочою температурою до 2500°C і високою повторюваністю характеристик в агресивному середовищі та високотемпературний термоелектричний генератор струму з робочою температурою до 1200°C , термоелектричною добротністю ZT при температурах $600\text{--}1200^\circ\text{C}$ 1,2-1,6 та ККД 9-11%. Дослідні зразки апробовано у ТзОВ «Волинський інститут матеріалознавства та енергозбереження».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Цыгода В. В. Влияние фрактальной размерности перколяционных кластеров на проводимость активных слоев керамических термопар / В.В.Цыгода, В.Я.Петровский // Керамика: наука и жизнь. – 2013. – №2 (20). – С. 33 – 42. Особистий внесок дисертанта полягає в розробці методики вивчення впливу фрактальної розмірності на провідність та організації і проведенні експерименту по її перевірці, а також узагальнені результатів моделювання. Видання індексується у міжнародних наукометричних базах: Academic resource index (ResearchBib), SIS, Crossref, Journal Factor, ESJI, General impact factor, Google scholar, Scilit, DRJI та ін.

2. Цыгода В. В. Формование керамических лент активных слоев и оболочки слоистых термопар методом прокатки / В.В. Цыгода, В.Я. Петровский // Керамика: наука и жизнь. – 2013. – №2 (20). – С. 12 – 20. Особистий внесок дисертанта полягає в проведенні технологічного експерименту по оптимізації процесу вологої прокатки керамічних порошків з використанням біндеру та по виготовленню заготовок матеріалів термоелектродів та захисної оболонки. Видання індексується у міжнародних наукометричних базах: Academic resource index (ResearchBib), SIS, Crossref, Journal Factor, ESJI, General impact factor, Google scholar, Scilit, DRJI та ін.

3. Цыгода В. В. Застосування термоелектричних перетворювачів на основі тугоплавких безкисневих сполук для вимірювання температури агресивних середовищ / В.В. Цыгода, Ю.В. Кристич, В.Я. Петровський // Керамика: наука и жизнь. – 2015. – №1 (26). – С. 4–20. Особистий внесок дисертанта полягає в виготовленні термоелектричних перетворювачів та отримання їх функціональних параметрів і їх повторюваності в реальних умовах експлуатації. Видання індексується у міжнародних наукометричних базах: Academic resource index (ResearchBib), SIS, Crossref, Journal Factor, ESJI, General impact factor, Google scholar, Scilit, DRJI та ін.

4. Цыгода В.В. Аналіз особливостей виникнення потенціалів у багатокомпонентних керамічних композитах на основі тугоплавких безкисневих сполук, частина 1 / В.В. Цыгода, К.В. Кириленко, В.Я. Петровський // Технологічний аудит та резерви виробництва. – 2016. – № 5/1 (31). – С. 51 – 62. Особистий внесок дисертанта полягає в комп'ютерній обробці результатів оптичної металографії і класифікації мікроструктурних утворень. Журнал індексується у міжнародних наукометричних базах: Index Copernicus Journals Master List, ПИНЦ, EBSCO, Ulrich's Periodicals Directory, OpenAIRE, Bielefeld Academic Search Engine (BASE), Directory of Open Access Journals (DOAJ), WorldCat, CrossRef, WorldWideScience.org, Scholar Article Journal Index (SAJI), CNKI Scholar, Microsoft Academic Search, Socionet, Zeitschriftendatenbank (ZDB), EconBiz, MIAR, Scilit, EconPapers, IDEAS, ERIH PLUS (The European Reference Index for the Humanities and the Social Sciences), Dimensions, Jultkaisuforum, FSTA.

5. Цыгода В. В. Аналіз особливостей виникнення потенціалів у багатокомпонентних керамічних композитах на основі тугоплавких безкисневих сполук, частина 2 / В.В. Цыгода, К.В. Кириленко, В.Я. Петровський // Технологічний аудит та резерви виробництва. – 2016. – № 6/1 (32). – С. 9 – 16. Особистий внесок дисертанта – розробка методики вимірювання локальних термоЕРС керамічних термопар, проведення експериментальних досліджень і аналіз результатів. Журнал

індексується у міжнародних наукометричних базах: Index Copernicus Journals Master List, ПИНЦ, EBSCO, Ulrich's Periodicals Directory, OpenAIRE, Bielefeld Academic Search Engine (BASE), Directory of Open Access Journals (DOAJ), WorldCat, CrossRef, WorldWideScience.org, Scholar Article Journal Index (SAJI), CNKI Scholar, Microsoft Academic Search, Socionet, Zeitschriftendatenbank (ZDB), EconBiz, MIAR, Scilit, EconPapers, IDEAS, ERIH PLUS (The European Reference Index for the Humanities and the Social Sciences), Dimensions, Julkaisuforum, FSTA.

6. Tsygoda V. The influence of organic binders and their decomposition products on the microstructure and thermoelectric properties of conductive materials based on Si_3N_4 with transitional metal carbides additives / Tsygoda V., Kyrylenko E., Petrovsky V. // Technology audit and production reserves – 2020. – № 1/1(51). – P. 11 – 18. Особистий внесок дисертанта: дослідження формування функціональної зони багатокомпонентних керамічних композитів на основі тугоплавких безкисневих сполук. Журнал індексується у міжнародних наукометричних базах: Index Copernicus Journals Master List, ПИНЦ, EBSCO, Ulrich's Periodicals Directory, OpenAIRE, Bielefeld Academic Search Engine (BASE), Directory of Open Access Journals (DOAJ), WorldCat, CrossRef, WorldWideScience.org, Scholar Article Journal Index (SAJI), CNKI Scholar, Microsoft Academic Search, Socionet, Zeitschriftendatenbank (ZDB), EconBiz, MIAR, Scilit, EconPapers, IDEAS, ERIH PLUS (The European Reference Index for the Humanities and the Social Sciences), Dimensions, Julkaisuforum, FSTA.

7. Tsygoda V. Thermo-electromotive force of multicomponent composites based on the refractory oxygen-free compounds/ V. Tsygoda, V. Petrovskiy// Book of abstracts “11-th conference for young scientists in ceramics”, October 21-24, 2015, Faculty of Technology, Novi Sad, Serbia, p. 91. Особистий внесок дисертанта: виготовлення зразків термоелектричних матеріалів та дослідження їх електрофізичних характеристик, оптимізація параметрів технологічного процесу.

8. Tsygoda V.V. Sensors of the temperature based on the high-temperature low-energy-gap polycrystalline semiconductors/ V. V. Tsygoda, V. Ya. Petrovskiy// Збірник наукових праць 16 міжнародної конференції молодих учених з прикладної фізики, 15-18 червня 2016 р., м. Київ, Україна, с. 113. Особистий внесок дисертанта: виготовлення суцільно керамічних термопар та випробування повторюваності їх властивостей в порівнянні з традиційними металевими термопарами при вимірюванні температури до $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ у технологічному обладнанні.

9. Цигода В. Матеріали для виготовлення термоелектричних перетворювачів, які здатні вимірювати температуру в агресивних середовищах/В. Цигода, В. Петровський// Матеріали 8-ої Українсько - Польської науково-практичної конференції «Електроніка та інформаційні технології», 27-30 серпня 2016 р., Львів-Чинадієво, Україна, с. 164. Особистий внесок дисертанта: виготовлення експериментальних зразків та їх випробування для вимірювання температури агресивного середовища.

АНОТАЦІЯ

Цигода В.В. Високотемпературні термоелектричні елементи на основі багатокомпонентних безкисневих сполук – на правах рукопису.

Дисертація на здобуття вченого ступеня кандидата технічних наук (за спеціальністю 05.27.01 – твердотільна електроніка – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», МОН України, Київ, 2020.

Дисертацію присвячено встановленню впливу технологічних факторів на мікроструктуру та властивості нових провідних матеріалів на основі шаруватих анізотропних композитів типу «ізолятор-провідник» у складі Si_3N_4 -карбіди перехідних металів, і використання цих матеріалів в термоелектричних функціональних елементах, що працюють при високих температурах (до 1100 °C). Встановлено, що найбільш перспективними з таких композитів є композиції Si_3N_4 -ZrC, Si_3N_4 -HfC, в них утворюються такі фази, як SiC, Hf_2CN и Zr_2CN . Показано, що ключовим моментом для збільшення коефіцієнту ТЕРС композитів, що розглядаються, є реакції *in situ*, що протікають за участю H_2O при визначених температурах гарячого пресування (утворення Si_2ON_2), або незначні (0,25-1%) добавки нітриду бору в склад провідного кластеру. Встановлено, що продукти хімічної взаємодії між провідниковою фазою, діелектричною матрицею та середовищем пресування, такі як SiC та FeSi₂, зсувають поріг протікання до області малих концентрацій введеної провідникової фази на 5-10% і збільшують питомий опір резистивного кластеру в $10^2 - 10^5$ разів. Вперше досліджено термоелектричні властивості композитів n-типу: Si_3N_4 -ZrC, Si_3N_4 -HfC; Si_3N_4 -ZrC, Si_3N_4 -WC, Si_3N_4 -TiB₂, Si_3N_4 -TaC, Si_3N_4 -TaN та p-типу: Si_3N_4 -C, Si_3N_4 -B₄C. Показано, що як термоелектроди можуть використовуватись кластерні перколяційні структури, а залежність термоелектрорушійної сили від концентрації термоелектричної добавки не описується тим самим математичним апаратом, що і залежність електропровідності від концентрації.

Ключові слова: термоелектричні властивості, електрофізичні властивості Si_3N_4 -(HfC+SiC, FeSi₂), Si_3N_4 -(ZrC+SiC, FeSi₂), термопари керамічні, перколяція.

АННОТАЦИЯ

Цыгода В. В. Высокотемпературные термоэлектрические элементы на основе многокомпонентных безкислородных соединений – на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.27.01 – твердотельная электроника – Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», МОН Украины, Киев, 2020.

Диссертация посвящена выявлению влияния технологических факторов на микроструктуру и свойства новых проводящих материалов на основе слоистых анизотропных композитов типа «изолятор-проводник» в составе Si_3N_4 -карбида переходных металлов, и использование этих материалов в термоэлектрических функциональных элементах, работающих при высоких температурах (до 1100 °C). Установлено, что наиболее перспективными из таких композитов являются композиции Si_3N_4 -ZrC, Si_3N_4 -HfC, в них образуются такие фазы, как SiC, Hf_2CN и Zr_2CN . Показано, что ключевым моментом для увеличения коэффициента ТЭДС композитов, которые рассматриваются, являются реакции *in situ*, протекающие с

участием H_2O при определенных температурах горячего прессования (образование Si_2ON_2) или незначительные (0,25-1%) добавки нитрида бора в состав ведущего кластера. Установлено, что продукты химического взаимодействия между проводниковой фазой, диэлектрической матрицей и средой прессования, такие как SiC и FeSi_2 , сдвигают порог протекания в область малых концентраций введенной проводниковой фазы на 5-10% и увеличивают удельное сопротивление резистивного кластера в $10^2 - 10^5$ раз. Впервые исследованы термоэлектрические свойства композитов n -типа: $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$; $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-WC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TaC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TaN}$ и p -типа: $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-B}_4\text{C}$, и показано, что как термоэлектроды могут использоваться в кластере перколяционные структуры, а зависимость ТЭДС от концентрации термоэлектрической добавки не описывается тем же математическим аппаратом, что и зависимость электропроводности от концентрации.

Ключевые слова: термоэлектрические свойства, электрофизические свойства $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-(HfC+SiC, FeSi}_2\text{)}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-(ZrC+SiC, FeSi}_2\text{)}$, термонапы керамические, перколяция.

ABSTRACT

Tsygoda V. V. High-temperature thermoelectric elements based on multicomponent oxygen-free compounds. - Qualifying scientific work on the rights of a manuscript.

Thesis for the candidate of technical sciences degree in technical sciences (specialty no. 05.27.01, Solid State Electronics) was performed at the National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2020.

The thesis' main goal is determination of the influence of technological factors on the microstructure and properties of new conducting materials based on layered anisotropic composites of the «insulator-conductor» type as a part of Si_3N_4 -carbides of transition metals, as well as the employment of these materials in thermoelectric functional elements operating at high temperatures (up to 1100 °C). It has been found that the most promising of such composites are the compositions of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$, in which such phases as SiC , Hf_2CN and Zr_2CN are formed.

It has been shown that the interaction between dielectric matrixes and an additive during the process of high-temperature compression significantly influences the thermoelectric properties of the composite. The violation of stoichiometry causes the growth of the thermoelectromotive force along with the decrease of the electrical conductivity and increase of the defectiveness of n -type materials, as well as growth of the thermoelectromotive force along with an increase both in electrical conductivity and defectiveness of p -type materials.

In both cases the hysteresis temperature dependence of electrical conductivity (resistivity), and the extreme temperature dependence of the temperature coefficient of resistance along with the nonlinearity of electrical conductivity in the area of small concentrations of the conductor phase, combined with the effect for the thermoelectric voltage is observed due to the inclusion of iron silicide (FeSi_2) and semiconductor SiC into the percolation cluster.

It has been shown that the key factor for the coefficient of thermoelectromotive force of considered composites' increase is constituted by the *in situ* H_2O -involving reactions

flowing at certain temperatures of hot pressing (formation of Si_2ON_2), or in case of adding minor (0.25-1%) additives of boron nitride into the leading cluster.

It has been found that the products of chemical interaction between the conductive phase, the dielectric matrix and the pressing area, such as SiC and FeSi_2 , shifted the reaction threshold into the area of small concentrations of the introduced conductive phase by 5 - 10% and increased the resistive cluster resistance in 10^2 to 10^5 times.

For the first time, the thermoelectric properties of *n-type* $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-HfC}$; $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-WC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiB}_2$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TaC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TaN}$ composites and *p-type* $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-B}_4\text{C}$ composites have been researched. It has been shown that cluster percolation structures can be used as thermoelectrodes; the dependence between the thermoelectromotive force and the concentration of the thermoelectric additive is not described by the same mathematical apparatus, as the dependence between the electrical conductivity and the concentration.

It has been found that in case the dispersed composite was formed in a magnetic field, under the influence of kinetic processes and the influence of a magnetic field, the particles are rearranged, and a cluster microstructure of a conductor with a high level of anisotropy is formed. The latter depends on the physical properties of the additive, namely:

(i) The formation of a bulk cluster at a concentration of 8% and a high level of anisotropy (80) are observed in case of a coarse dispersed diamagnetic additive (MoSi_2) using.

(ii) The use of a fine-grained ferromagnetic additive in the amount of 3% already leads to the formation of a two-dimensional cluster with a low level of anisotropy.

(iii) In case of the simultaneous addition of diamagnetic and ferromagnetic additives (7: 1 ratio), the 2D cluster threshold is formed at a concentration of 4.5% with an anisotropy level of 2-4.

It has been proved that the functional characteristics of the thermal emf generators essentially depend on the concentration of the additive in the active layer of both the negative and positive branches of the thermoelectric converter. The highest value of Seebeck coefficient of $75 \mu\text{V/h}$ was achieved in a functional device with a positive branch of "60% Si_3N_4 -40% B_4C " composite and a negative branch of " Si_3N_4 - (15-17)% HfC " composite. It has been shown that the linearity of the temperature dependence of thermal emf was achieved in a functional device with a positive branch of the "60% Si_3N_4 -40% B_4C " composite, and for functional devices in which graphite-containing materials were used as a positive branch, a change in the temperature dependence of the thermal emf value was observed at the temperature of about 400°C .

It was shown that the coefficient of thermal conductivity of the studied materials ranges from 1.2 to $4 \cdot 10^6 \text{ m}^2/\text{s}$ and is characterized by a negative temperature coefficient over the entire temperature range. It was determined that the thermal conductivity of refractory oxygen-free composites is in the range of 2.1 to $5.1 \text{ W/m} \cdot \text{K}$.

It was found that thermoelectric sensors have decent reproducibility of results in comparison with reference thermocouples, however the ceramic thermoelectric sensors are characterized by the large inertia, and these products do not experience sharp peak temperature change.

Basing on the new method, a high-temperature thermal emf generator with a maximum operating temperature of up to 2500°C and high reproducible characteristics for

an aggressive environment was created. Also a high-temperature thermoelectric current generator with an operating temperature of up to 1200 ° C, and a ZT thermoelectric figure of merit of 1.2-1.6 at 600-1200°C was developed.

It was shown that the newly-developed high-temperature thermoelectric current generator has different efficiency depending on the temperature difference between the hot and the cold side: within the temperature range of 150-600°C its efficiency was 4-8%; in the temperature range of 600-1000°C the generator efficiency was about $10 \pm 10\%$.

It is shown that the developed high-temperature thermoelectric current generator has different efficiency depending on the temperature difference of the hot-cold side: in the temperature range 150-600 ° C its efficiency was 4-8%; in the temperature range 600-1000 ° C the efficiency was about $10 \pm 10\%$.

Key words: *thermoelectric properties, electrophysical properties of Si_3N_4 -(HfC + SiC, FeSi₂), Si_3N_4 -(ZrC + SiC, FeSi₂), ceramic thermocouples, percolation.*